

**SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP56034329 (B)**Also published as:****Publication date:** 1981-08-10 JP53026777 (A)**Inventor(s):** JP1089353 (C)**Applicant(s):****Classification:****- international:** C08J9/28; B01D71/40; B01D71/52; C08J9/00; B01D71/00**Cited documents:****- European:** US3880763 (A)**Application number:** JP19760102102 19760825**Priority number(s):** JP19760102102 19760825**Abstract of JP 53026777 (A)**

**PURPOSE:** To produce the semipermeable membrane, having continuous hole of uniform diameter in polymer and also, having superior graduation capacity of molecular weight, strength, heat-resisting property and chemical resistance, by polymerizing monomer under the existence of monomer solvent (serve both as precipitant of polymer).

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## ⑫特許公報 (B2) 昭56-34329

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>B 01 D 13/00  
C 08 J 5/18

識別記号

府内整理番号

6949-4D  
7415-4F

⑭公告 昭和56年(1981)8月10日

発明の数 2

(全3頁)

1

## ⑮半透膜およびその製造法

⑯特 願 昭51-102102  
 ⑯出 願 昭51(1976)8月25日  
 公 開 昭53-26777  
 ⑯昭53(1978)3月13日  
 ⑯発明者 村上喜昭  
 高槻市牧田町1319  
 ⑯発明者 白根弘美  
 枚方市香里ヶ丘8-30  
 ⑯出願人 住友化成工業株式会社  
 大阪市東区北浜5丁目15番地  
 ⑯代理人 弁理士 木村勝哉 外1名  
 ⑯引用文献  
 米国特許 3880763(US,A)

## ⑯特許請求の範囲

1 モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈澱剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜。

2 モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈澱剤および光増感剤の存在下で膜状で可視あるいは紫外線を照射して重合させて半透膜を製造する方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は分別に使用される半透膜の製造に関するものである。

半透膜はタンパク、ウイルス、バクテリアあるいはコロイド粒子を沪過分離するのに食品工業、

医薬品工業、電子工業あるいは公害防止等広範囲な分野で利用されている。

これ迄用いられて来たのはアセチルセルロース系の膜が主であるが、セルロース膜は耐薬品性、5 耐熱性、耐加水分解性が低く微生物によつても分解が受けやすいという欠点がある。かかる欠点を克服するため芳香族ポリアミド、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレートその他各種の合成膜の製造が試みられている。

合成膜の主なる製法はレープ、スリラジヤンがアセチルセルロース膜の製法で行つた様に高分子を溶剤に溶かしゾルのゲルへの転化プロセスを利用了したものが、高分子と高分子の非溶剤で抽出可15 能なものを両者の溶剤に溶かした後、溶剤を揮発させ製膜した後抽出を行うことによつて多孔性となして。かかる方法で作った膜は孔の均質性に劣り分子量分画能のすぐれた膜を得るのは困難であり、又高分子溶液を作る必要があるため強度20 向上、耐薬品性、耐熱性向上のため有効な手段である架橋膜の製造が困難であった。

架橋膜を得る方法としては米国特許 3 8 8 0 7 6 3 にモノエチレン系不飽和単量体と複数個のエチレン系不飽和単量体の混合物を単量体及び重合体に対する溶剤中で重合することによつて膜を作る方法が記載されているが、孔の形成が良溶剤の除去に基づくものであり、透過性、分子量分画効果にすぐれた膜を得るのは困難である。

本発明者は単量体を単量体の溶剤であり重合体の沈殿剤の存在下で単量体を重合させることによつて重合体中に均一な孔径の連続孔が得られるを見いたした。本発明はかかる知見を基にして分子量分画能、強度、耐熱性、耐薬品性にすぐれた半透膜およびその製造方法を提供するもので35 ある。

本発明は、モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基

2

合成分の主なる製法はレープ、スリラジヤンがアセチルセルロース膜の製法で行つた様に高分子を溶剤に溶かしゾルのゲルへの転化プロセスを利用了したものが、高分子と高分子の非溶剤で抽出可

能なものを両者の溶剤に溶かした後、溶剤を揮発させ製膜した後抽出を行うことによつて多孔性となして。かかる方法で作った膜は孔の均質性に劣り分子量分画能のすぐれた膜を得るのは困難であり、又高分子溶液を作る必要があるため強度

向上、耐薬品性、耐熱性向上のため有効な手段である架橋膜の製造が困難であった。

架橋膜を得る方法としては米国特許 3 8 8 0 7 6 3 にモノエチレン系不飽和単量体と複数個のエチレン系不飽和単量体の混合物を単量体及び重合体に対する溶剤中で重合することによつて膜を作る方法が記載されているが、孔の形成が良溶剤の除去に基づくものであり、透過性、分子量分画効果にすぐれた膜を得るのは困難である。

本発明者は単量体を単量体の溶剤であり重合体の沈殿剤の存在下で単量体を重合させることによつて重合体中に均一な孔径の連続孔が得られるを見いたした。本発明はかかる知見を基にして分子量分画能、強度、耐熱性、耐薬品性にすぐれた半透膜およびその製造方法を提供するもので35 ある。

を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈殿剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜、および該モノマーを膜状で重合させて半透膜を製造する方法である。

本発明における適當なモノエチレン不飽和単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸3級ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸1-4-ブタジオール、アクリル酸3-クロール2-ヒドロキシプロピル及び上記アクリル酸エステルに対応するメタクリル酸エステルなどのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド-メチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミド-メチルエーテル及びN-メチロールメタクリルアミド- $\eta$ -メチルエーテルなどのアクリル酸アミド及びメタクリル酸アミド；酢酸ビニル、プロピオノン酸ビニル、ビニル- $\eta$ -ブチレート、ビニルラウレート、ビニルステアレートなどの脂肪族カルボン酸のビニルエステル；ビニルイソブチルエーテル、ビニル- $\eta$ -オクチルエーテルなどのアルコールのビニルエーテル；N-ビニルカプロラクタム、N-メチカルバミン酸エステルなどのN-ビニル化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハログン化ビニル、ハログン化ビニリデン化合物；ステレン、 $\gamma$ -メチルステレン、クロルメチルステレン、ビニルナフタリンなどのアリールビニル及びアリールビニリデン化合物；アクリニトリルなどのビニルニトリル、シアノビニリデン化合物；ビニルビリジン、2-メチル-5-ビニルビリジン、ビニルビロリドンなどの窒素複素環式化合物を有するビニル、ビニリデン化合物のごときものであり、これらは1種または2種以上を併用して使用することができる。

非共役関係にある複数個の不飽和基を有する適當な単量体とは、ジビニルベンゼン、ジビニルビリジン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、

フタル酸ジアリル、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸エリスリトール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジアクリル酸テラエチレングリコール、ジビニルケシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルスルホン、グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、グリコールのモノオキシまたはジオキソ誘導体、及びレゾルシン等のポリビニル或いはポリアリルエーテル、ジビニルケトン、硫化ジビニル、アクリル酸アリル、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、コハク酸ジアリル、炭酸ジアリル、マロン酸ジアリル、シュウ酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、セバシン酸ジビニル、酒石酸ジアリル、ケイ酸ジアリル、トリカルバリル酸トリアリル、アコニット酸トリアリル、クエン酸トリアリル、リン酸トリアリル、N・N'-メチレンジアクリルアミド、N・N'-メチレンジメタクリルアミド、N・N'-エチレンジアクリルアミド、1・2-ジ(α-メチルメチレンスルホンアミド)エチレン、トリビニルベンゼン、トリビニルナフタレン及びポリビニルアンスラセンなどである。普通、架橋剤として、公知の、特に推奨されるものは次のものを含む。

ジビニルベンゼン及びトリビニルベンゼンの如きポリビニル芳香族炭化水素、ジメタクリル酸エチレングリコールの如きジメタクリル酸グリコールなどであり、これらは1種または2種以上を併用して用いることができる。

沈殿剤は単量体あるいは単量体混合物の溶媒であり均質溶液を生成し、重合体あるいは共重合体に溶媒作用を示さず膨潤させないもので、重合反応条件の下に化学的に不活性なものでなければならない。かかる沈殿剤の選択、量の決定は単量体の組成、期待する孔の大きさ、透過量により変化する。沈殿剤の一般的な選択方法は特公昭37-13792号公報に記載されている。

例を示すとアクリル酸エステルを用いる場合に沈殿剤として7以上の炭素原子含量を有するアルキルエステル、ヘプタン、イソオクタンが有効

である。ステレン-ジビニルベンゼン共重合体の場合は正ブタノール、第2級ブタノール、ヘプタン、イソオクタンなどが有効である。沈殿剤は1成分である必要はなく、特に共重合体を得る時は1成分のみで適当な沈殿剤を得ることが難しいことが多い。

重合方法としては反応開始剤として過酸化ベンゾイル、第3級-ブチルヒドロバーオキシドなどの過酸化物やアゾジイソブチロニトリル、アゾジイソブチルアミドなどのアゾ触媒を用いた熱重合、<sup>10</sup> ベンゾイル、アゾイソブチロニトリルなどを触媒とした可視、紫外線を用いた光重合、放射線重合などの重合方法が可能である。

本発明においては、低温でしかも短時間での重合が可能であるという点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

架橋剤としての複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体の割合は2%以上50%以下が望ましい。2%以下であると孔径が大なる傾向が強く、孔径の均質性が悪くなる。50%以上であると強度のものろい膜となる。沈殿剤の単量体に対する比率は、単量体あるいは単量体混合物1に対し、0.1から1.0の範囲が望ましく、これ以下で十分な透過量が得られる沈殿剤では孔径が大き過ぎることが多く、これ以上では膜の収縮が大きくなり取り扱い上好ましくない。触媒量は単量体あるいは単量体混合物の重量に対し0.01~3%である。

膜状物質を得る方法としては、膜状に単量体を流延した後重合する方法、塊状に重合した後膜状に切断する方法等がある。

重合が終了した時点で安定な孔が形成されているので沈殿剤を揮発あるいは溶媒で抽出することによって半透膜を得ることができる。

以上の説明によつて明らかなる様に単量体の組成、沈殿剤の種類、量を決定すれば再現性良く均質な孔を有する半透膜を得ることができ、又架橋剤の導入が容易であるので強度、耐熱性、耐薬品性にすぐれた半透膜を製造することができる。

かかる半透膜はタンパク、ウイルス、バクテリヤあるいはコロイド粒子を済過分離する必要のある食品工業、医薬品工業、電子工業あるいは公害防止関連等広範囲の工業的用途に適したものである。

## 実験例 1

アクリロニトリル2.4g、2-ハイドロキシエチルメタクリレート0.8g、ジエチレンジリコールジメタクリレート0.8gの溶液に沈殿剤としてジメチルスルホオキシド0.4g、トルエン2.6gを加え、反応開始剤としてベンゾフエノンを0.04g加えた。0.15mmのスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し、30分間紫外線照射を行つた。

重合後膜をとりだし水中乾燥によつて沈殿剤を除去した。

得られた膜の厚み0.1mm、10kg/cm<sup>2</sup>のものとの水透過性1500gfd、パーリングポイント15気圧であつた。

得られた膜を通常実験室にて使用される連続水限外汎過装置(有効膜面積13cm<sup>2</sup>)に装着して限外汎過のテストをおこなつた。実験条件とテスト結果は次の通りであつた。

条件圧力2kg/cm<sup>2</sup>、液温25℃、溶質濃度いづれも0.1重量%、送水速度270cc/min

## 実験結果

| 物質名            | 分子量   | 排除率(%) |
|----------------|-------|--------|
| 牛血清アルブミン       | 67000 | 100    |
| ペプシン           | 35000 | 100    |
| トリプシン          | 20000 | 52     |
| バクテリヤ          | 1500  | 9      |
| プロム・クレゾール・グリーン | 690   | 0      |

## 実験例 2

2-ハイドロキシエチルメタクリレート3.2g、ジエチレンジリコール0.8gの溶液に沈殿剤としてジオキサン1.7g、ヘプタン0.3gを加え反応開始剤としてベンゾフエノン0.04gを加えた。0.15mmのスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し30分間紫外線照射を行つた。

重合後膜をとりだし、水中乾燥によつて沈殿剤を除去した。

得られた膜の厚みは0.15mm、圧力10kg/cm<sup>2</sup>のものとの水透過性1000gfd、パーリングポイント15気圧であつた。